

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-100410

(P2000-100410A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 4 L 0 4 7
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	K 5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-271346

(22) 出願日 平成10年9月25日(1998.9.25)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 田中 雅人

東京都江戸川区東篠崎 2-3-2 王子
製紙株式会社江戸川研究センター内

(72) 発明者 中野 繁一

東京都江戸川区東篠崎 2-3-2 王子
製紙株式会社江戸川研究センター内

(72) 発明者 谷口 敏昭

東京都江戸川区東篠崎 2-3-2 王子
製紙株式会社江戸川研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 薄物化セパレータの抱えている短絡等による不良率増、電池性能の欠陥を抑えること。

【解決手段】 平均厚さが0.17mm以下の親水化されたポリオレフィン系不織布からなり、限定されたフラジール通気度、平均孔径、空隙率、カヤニー地合計による透過率の標準偏差値の4つの条件を満足することを特徴とするアルカリ電池用セパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均厚さが0.17mm以下の親水化されたポリオレフィン系不織布からなり、次の4つの条件を満足することを特徴とするアルカリ電池用セパレータ。

条件(1) フラジール通気度 $3 \sim 40 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$

条件(2) 平均孔径 $5 \sim 40 \mu\text{m}$

条件(3) 空隙率 $40 \sim 70\%$

条件(4) カヤニー地合計による透過率の標準偏差(σ)が3.5%以内

【請求項2】条件(4)のカヤニー地合計による σ が3.0%以内であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項3】ポリオレフィン系不織布はポリオレフィン系樹脂からなる短繊維及び微細繊維状パルプを主成分とし、湿式不織布法で得られる不織布であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項4】湿式不織布は平均繊維径が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、重量平均繊維長 $100 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ である微細繊維状ポリオレフィンパルプを全繊維重量の1~60%含有する湿式不織布であることを特徴とする請求項3に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルカリ電池用セパレータに関し、特にニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、ニッケル亜鉛電池などのアルカリ二次電池用セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話やノートパソコンなどのポータブル電子機器には軽量でエネルギー密度の高い一次、アルカリ二次電池が多用されるようになってきている。これらの電池を構成要素に分けると、大部分の電池は、正極、負極、電解液、セパレータ、容器などから成り立っている。電池の特性を優れたものにするために電極の果たす役割が大きいことは勿論であり、正極、負極の改良はもちろん必要であるが、セパレータの果たす役割も見逃すことはできない。

【0003】電池におけるセパレータの重要な役割とは、第一に正極と負極を隔離して電気的な短絡を防止することであり、第二に電解液中のイオンの通過を妨げないことである。本発明の対象とするアルカリ電池は、電解液が強アルカリであることから、耐アルカリ性のある素材でなければならない。従来から耐アルカリ性と親水性を兼備するポリアミドから成る不織布や織布がよく用いられてきたが、ポリアミドは、常温での耐アルカリ性はあるものの、高温下及び長期での耐アルカリ性が劣っているため、特に充放電を繰り返して長期使用される二次電池においては、強度の低下による短絡が発生し易く、その対策が求められていた。もちろん天然繊維、セ

ルロス系ではこのような傾向はさらに顕著である。

【0004】そこで、ポリアミドより更に耐アルカリ性のあるオレフィン系樹脂、特にポリエチレンやポリプロピレン樹脂を材料とする不織布や織布の検討がなされている。これらの材料からなるセパレータは高温下での使用や長期にわたる使用でも強度が低下せず、電池の長寿命化のためのセパレータとしては好ましいといえる。最近更に電池の小型化および高容量化、電気自動車の電源用として高出力化が求められ、セパレータとしてはますます薄物化が指向されている。セパレータの薄物化は短絡し易く、自己放電も起り易くなるといった新たな問題点を含んでおり、その解決が求められているのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は薄物化セパレータの抱えている上記の問題に代表される短絡等による不良率増、電池性能の欠陥を抑えることを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等はセパレータの通気度、孔径、空隙率及び地合をバランスよくコントロールすることで、この問題を解決した。本発明の第1の発明は平均厚さが0.17mm以下の親水化されたポリオレフィン系不織布からなり、次の4つの条件を満足することを特徴とするアルカリ電池用セパレータに関するものである。

条件(1) フラジール通気度 $3 \sim 40 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$

条件(2) 平均孔径 $5 \sim 40 \mu\text{m}$

条件(3) 空隙率 $40 \sim 70\%$

条件(4) カヤニー地合計による透過率の標準偏差(σ)が3.5%以内

本発明の第2の発明は、上記第1の発明においてカヤニー地合計による σ が3.0%以内であることを特徴とするアルカリ電池用セパレータに関するものである。本発明の第3の発明は、上記第1又は第2の発明においてポリオレフィン系不織布はポリオレフィン系樹脂からなる短繊維及び微細繊維状パルプを主成分とし、湿式不織布法で得られる不織布であるアルカリ電池用セパレータに関するものである。本発明の第4の発明は、上記第3の発明においてポリオレフィン系不織布は平均繊維径が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、重量平均繊維長 $100 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ である微細繊維状ポリオレフィンパルプを全繊維重量の1~60%含有する湿式不織布であることを特徴とするアルカリ電池用セパレータに関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明のセパレータの物性測定装置及び数値限定について説明する。まずフラジール通気度はJIS L1096に準じ、フラジール形試験機を用い、円筒の一端にサンプルを取り付けた後、加減

抵抗器によって吸い込みファンを調整し、傾斜形気圧計が水柱1.27cmを示すように空気を吸い込ませ、その時の垂直気圧計の示す圧力と、使用した空気孔の種類とから、試験機に付属の表によってサンプルを通過する空気量を求めることで数値化するものである。単位はcc/cm²/secで、整数位までを表示する。

【0008】セパレータの通気性は電池内部で発生するガスの通過をスムーズに行うことで電池内部圧の上昇を抑えるための効果があり、ある程度は必要であるが、通気度が高過ぎるとセパレータのドライアウトが進行し易く長期使用ができなくなる。本発明においてはセパレータのフラジール通気度が3~40cc/cm²/secとなることが必要である。フラジール通気度が3cc/cm²/secに満たないと電池内部圧が上昇し、逆にフラジール通気度が40cc/cm²/secを超えるとセパレータのドライアウトが進行し易く、いずれも電池性能の著しい低下招く。好ましくは8~35cc/cm²/secである。

【0009】平均孔径は、ASTM F316-86

(バブルポイント法)に基づく測定法で測定するものである。液体に濡れた不織布は、細孔の中の液体の毛細管張力より高い空気圧が加えられた時空気を通し、より小さい細孔はさらに高い圧力で空気を通す原理を利用して、同じ圧力における濡れた不織布と乾いた不織布の両方の気体流量を比較することによって、特定されたサイズ以上の不織布細孔を通過する流量の割合が計算できると同時に、圧力を少しずつ増すことにより、非常に小さい細孔サイズの増分の流量分布も差によって決定することができる。このようにして得られたデータから、濡れた不織布の流量が乾燥したフィルターの流量の1/2になる圧力を求め、その時の細孔径を次の式によって求め平均孔径としている。

$$d = C \gamma / P$$

$$d = \text{細孔径 } \mu\text{m}$$

$$\gamma = \text{液体の表面張力 mN/m}$$

$$P = \text{圧力 kg/cm}^2$$

C=定数(圧力がPSIの場合C=0.415)

【0010】孔径は小さ過ぎると絶縁性は良好であるが、ガス通過性を著しく低下させ、電池の内部圧上昇による破裂が起きやすい。また大きすぎると電極を構成する活材が潜り込み易くなり、電池内部短絡の原因となるため制限される。本発明においてはセパレータの平均孔径が5~40μmとなることが必要である。平均孔径が5μmに満たないとガス通過性を著しく低下させ、また平均孔径が40μmを超えると電池内部短絡の原因となる。好ましくは8μm~30μmである。

【0011】空隙率とは水銀ポロシメトリ測定装置によって測定するものである。この装置は細孔に浸透する水銀の容積(V)と、それにかかる圧力を直接測定し、P-V曲線を作成し、空隙率を算出するものである。水銀ポロシメトリとは、濡れにくい水銀を大きさの異なる空

隙に圧入する場合、微少な空隙ほど高い圧力を必要とする原理に基づいて解析されるものである。まず水銀のような非湿潤性の液体と細孔の関係を次のWashburnの方程式で現し、細孔直径を算出し、比表面積も計算できる。

$$D = - (1/P) 4 \gamma \cos \theta$$

ここでDは細孔直径、Pはかかる圧力、γは表面張力、θは接触角で、すべて固定した単位である。

【0012】空隙率は大きいと電解液を保液できる空間が多く好ましいが、同時に構造体としての圧力強度が低下する。圧力強度が低下すると、電池内での電極の膨張による圧力で、電解液をセパレータより放出することになり好ましくない。また小さいとスタート時点での保液量の絶対量が少な過ぎ、充放電を繰り返すことによりドライアウトし易く、電池の長期使用に耐えられない。本発明においてはセパレータの空隙率は40~70%となることが必要である。空隙率が40%に満たないと保液量が少な過ぎ、電池の長期使用に耐えられない。また空隙率が70%を超えると構造体としての圧力強度が低下するとともに、電池内部短絡が起きやすくなり好ましくない。好ましくは45~65%である。

【0013】カヤニー地合計は、不織布の地合すなわち不織布中繊維の分散の良否を地合指数として数値的に評価する装置である。本発明はFORMATION ANALYZER TYPE;A463011/A (Kajaani製)を使用する。白色光透過法(平均透過量が一定となるように光源自動調整している)に準じ、サンプルサイズは48mm×67mmで、0.1×0.13mm画素の透過率データを4mm(ロット)毎にまとめ、各ロット平均を総平均にシフトさせ、ヒストグラムを作成、得られたヒストグラムの全データから、下記の関係式により標準偏差(σ)を求め%表示したものである。

$$\sigma = \{ \sum (T_i^2 \times H_i) / \sum H_i \}^{1/2}$$

T_i: 平均透過率(%)と各透過率(%)との差の絶対値を示す。

H_i: 頻度を%を表示する(全体で100となる。)

【0014】特再公表W096/20505記載のフォーメーションテスター(FMT-1000A:野村商事(株))は光源光量を一定とする方式であり、サンプル内での散乱の影響を受けるため、同材料で坪量が類似しているサンプルの比較以外は精度が良くない。一方本発明のカヤニー地合計は透過光量を一定(光源光量を自動調整)にしているため、その様な影響が少なく、セパレータの地合いを比較評価するには最も適していると言える。地合いが良いと通気度、平均孔径、空隙率等の最大と最小のバラツキが少なく、その結果電解液の保液が均一となり、内部インピーダンスを低く抑えることができ、高出力が得られるなど電池性能が向上する。本発明においてはセパレータのカヤニー地合計によるσが3.5%以内となることが必要である。σが3.5%を超えると電解液が不

均一になることから発生する部分的にドライアウトが起こり易く、インピーダンスの上昇、充電容量の低下などが生じ易く好ましくない。好ましくは σ が3.0%以内である。

【0015】厚さはマイクロメータでの測定であり、挟み込んで空回りを始める点から更に1回転させたところで読み取った数値である。厚さが0.17mmを越えるとセパレータの絶縁性が十分備わっているため、その地合い等の不良が原因の内部短絡、自己放電などの問題を生じにくく、その結果本発明の様に厳密に数値限定およびバランスを取らなくても品質は安定しており、電池性能の欠陥や不良率も低く抑えることができる。本発明の効果は厚さ0.15mm以内の場合、特に顕著に現れる。

【0016】本発明は電池の小型化高容量化のために必要な厚さ0.17mm以下のアルカリ電池用セパレータにおいて、(1)フラジール通気度 $3\sim 40\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 、(2)平均孔径 $5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 、(3)空隙率40 \sim 70%、(4)カヤニー地合計による σ が3.5%以内にすることにより、強度、絶縁性、電解液保持性、内部圧上昇の抑制、自己放電防止等を満足する良好なアルカリ電池セパレータを得ることができた。更にカヤニー地合計による σ が3.0%以内であると、品質向上および不良率の低減に更に顕著な効果があることが判明した。

【0017】本発明はセパレータのシート物性に着目し、上記物性値の最適バランスを見出したことに特徴があり、薄物セパレータの抱えている短絡等による不良率増及び自己放電を生じ易いといった諸問題に対し、それぞれ単独では十分とは言えないが、バランスよく組み合わせることで効果が相乗的に現れ、その結果、電池性能の欠陥や不良率を低く抑えることができる。

【0018】本発明の条件を満たす不織布の製造方法について、カーディング法、エアレイ法、湿式法などの短繊維不織布及びスパンボンド法、フラッシュ紡糸法、メルトブロー法などの紡糸直結不織布、又はそれらの組み合わせなどが挙げられるが、特に限定はしない。製造方法については不織布の基礎と応用(日本繊維機械学会不織布研究会)に不織布の製造方法が記されているが、基本的にはそれらの製法で行われる。またカヤニー地合計による σ が3.5%以内で、電池用セパレータとしての本発明の物性値を満足させる不織布を得るためには、繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の繊維を多く使用した構成であることが要求される。上記地合いを満足するためには製造方法としてスパンボンドにメルトブローを組み合わせた複合不織布、湿式法による不織布、クロスレイヤ方式のカーディング法による不織布などが適している。特に湿式不織布は、同一装置で繊維径の異なる繊維や複数の種類の繊維を任意の割合で混合できる利点があり、繊維の形態もステープル状、パルプ状等と選択の幅は広く、繊

維径も0.1 μm の極細繊維から30 μm 程度の太い繊維径まで、幅広く使用可能で、他の方法に比べ極めて良好な地合いのウェブが得られる方法である。

【0019】本発明のポリオレフィン系不織布とは、不織布の構成において主構成繊維がポリオレフィンであることを意味し、好ましくはポリオレフィン樹脂からなる短繊維及び微細繊維状パルプの合計が90重量%以上のものである。尚、アラミド、ポリエステル、ナイロンなどの有機繊維および、セルロース系繊維等が10重量%未満混合されていても良い。また本発明のポリオレフィン系不織布は、平均繊維径が $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、重量平均繊維長が $100\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ である微細繊維状ポリオレフィンパルプを全繊維重量の1 \sim 60%含有する湿式不織布であることが好ましい。平均繊維径が0.1 μm 未満であれば湿式シートの緻密性が著しく増すために通気性が著しく低下するため好ましくない。また平均繊維径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると湿式シートに均一な孔径コントロールが難しくなり好ましくない。より好ましくは平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、重量平均繊維長 $100\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ である微細繊維状ポリオレフィンパルプを全繊維重量の1 \sim 60%、中でも3 \sim 40%含有する湿式不織布である。湿式不織布を得るための湿式法とは、例えば微細繊維状ポリオレフィンパルプの規定量とその他のポリオレフィン系繊維の規定量を水中で独立もしくは混合分散し、好ましくは0.5%以下になるよう濃度調整したスラリーを長網式、円網式等の湿式抄紙機に適用し、連続したワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水し、その後ドライヤーで乾燥してシートを得る方法が一般的である。また湿式不織布の強度を向上させるには、(熱)カレンダーなどの(加熱)圧着装置により、構成する短繊維同士を部分的に圧着、熱融着させるか、ウェブ状態の時に熱硬化性バインダーなどを吹き付け、その後硬化させるなどの手段で対応する場合が一般的である。

【0020】アルカリ電池用セパレータとしてこの不織布を使用するためには、親水化処理が必要である。親水化の方法については特に限定せず、次のような方法が挙げられる。特公平6-101323号公報などに開示されているようなポリオレフィン樹脂にスルホン基を導入する方法、特表昭63-503074号公報、特表平6-505756号公報に開示されているようなUV照射にてビニル単量体をグラフト重合させることを方法、特開平7-134980号公報、特開平8-31399号公報に開示されているような高周波グロー放電処理、特開平6-36753号公報に開示の変性ポリビニルアルコール、特開平10-125298号公報に開示されているエポキシ変性ポリビニルアルコール、特開平4-233158号公報に開示されているエチレン-不飽和カルボン酸にZnを導入したアイオノマー、特開平6-187962号公報に開示されているアクリルニトリルス

チレン共重合体にカルボキシル基を導入、特開平6-187963号公報に開示されているスルホン基含有塩素化ポリオレフィンとカルボン酸共重合体、特開平7-192715号公報に開示されているエチレン-アクリル酸共重合体と酸素ガス、特開平6-338308号公報に開示されているスチレン-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、特開平7-122256号公報に開示されているエチレン-ビニルアルコールとアクリル酸グラフト重合体、特開平9-330694号公報に開示されているイオン交換性微粉体を使用する方法等がある。または界面活性剤、コロイド状の酸化チタンゾル、酸化ジルコニウムゾル、微粉末の酸化チタンとラテックスからなるペースト状物などをオレフィン系樹脂の不織布や織布に含浸、コーティングする方法などがある。もちろん界面活性剤、親水性樹脂、親水性薬剤などを混合練り込みしたポリオレフィン樹脂を使用した不織布でも良い。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は勿論これらに限定されるものではない。なお以下の実施例において、%は特に断らない限り重量%である。

【0022】実施例1

スパンボンド法により平均繊維径が $12\mu\text{m}$ 、カヤニー地合計 σ が3.2%、目付が $30\text{g}/\text{m}^2$ のポリプロピレン100%のスパンボンド不織布を用意した。次にJISK7210に記載された方法で測定したメルトブローレートが1,000g/10分のポリプロピレン樹脂を原料樹脂として、紡糸温度 260°C にて加熱溶融紡糸した。メルトブローノズルは、直径0.4mmのノズル孔が幅方向に1mm間隔で設置されているものを使用した。溶融樹脂の吐出量はノズル孔1ホール当たり1.0g/分で行ない、速度8m/分で移動する前記のスパンボンド不織布の片面上に、捕集距離350mmで前記溶融樹脂を温度 300°C 、圧力 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ の空気をノズル口に吹き付けながら噴射し、紡糸してメルトブロー不織布層を形成させた。この時形成させたメルトブロー不織布の平均繊維径は $1.2\mu\text{m}$ で、目付は $8\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0023】得られたスパンボンド/メルトブロー積層不織布に温度 140°C に加熱した表面エンボス処理率3%エンボスロールと平ロール間に速度10m/分でニップ圧 $30\text{kg}/\text{cm}$ で一回通過させた。次にこの積層不織布にカレンダーで圧力を掛け、マイクロメータでの厚さが0.10mmになるようにし、電池セパレータ基材を得た。この電池セパレータ基材に対しアクリル酸63%、トリアリルイソシアヌレート5%、光重合開始剤である1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(商品名:ダラカー1116,メルク社製)5%、水27%の溶液を含浸した。次に500Wの中圧水銀UVランプ(ハノヴィア・

タイプUVS500)の下、上記溶液を含浸した基材を通過させ光重合した。照射後、メタノール中、水中で洗浄し、未反応モノマー、光重合開始剤を除去した。その後乾燥し、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0024】実施例2

重量平均繊維長 $45\mu\text{m}$ 、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 、カナディアンフリーネス400mlのポリオレフィンパルプ(商品名ティアラKY-430M;ダイセル(株)製)5gを濃度1%でパルパにて分散し分散液Aを得た。次に水1500gをステンレスバットに計量し、繊維0.7d、カット長5mmのポリプロピレンチョップ(商品名:PZ、ダイワボウ(株)製)5g及び繊維0.9d、カット長5mmのポリプロピレン/ポリエチレン芯鞘繊維(商品名NBFスター220;ダイワボウ(株)製)を10g計量し、分散濃度1%で分散し、ポリオレフィン系繊維分散液を得た(分散液B)。分散液A:分散液B=1:9(重量比)の割合で混合し、さらに水で10倍に希釈する。さらに粘剤としてポリエチレンオキサイド(商品名:PEO-PF、住友精化(株)社製)を極少量添加し、目付 $48\text{g}/\text{m}^2$ の湿式不織布シートを手漉きした。得られた湿式不織布シートをドラムドライヤーで乾燥後、スーパーカレンダーにて厚さを0.11mmに調節し、電池セパレータ基材を得た。得られた電池セパレータ基材をN2ガスを使用したバッチ式のコロナ表面処理装置(高周波高圧電源:PHF-2K型、両電極はシリコンゴムを巻き付けたロール電極を使用;ハイデン研究所製)によって平面電極の間隔を5mmに調節し、その間にサンプルを挟み、コロナ照射を行って、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0025】実施例3

スパンボンド法により平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 、カヤニー地合計 σ が3.0%、目付が $56\text{g}/\text{m}^2$ のポリプロピレン/ポリエチレン芯鞘繊維100%のスパンボンド不織布を用意した。得られたスパンボンド不織布を温度 120°C に加熱した表面エンボス処理率3%のエンボスロールと平ロール間に速度10m/分でニップ圧 $30\text{kg}/\text{cm}$ で一回通過させた。次にこのスパンボンド不織布にカレンダーで圧力を掛け、マイクロメータでの厚さが0.10mmになるようにし、電池セパレータ基材を得た。得られた電池セパレータ基材を 100°C に保持された98%濃硫酸中に3分間浸漬後ロールで絞った。次に硫酸の希釈熱による熱収縮や変形を起こさせないように、まず希硫酸中に浸漬後ロールで絞り、最後に水中に浸漬し、その後ロールで絞った。その後熱風乾燥を行うことでポリオレフィンをスルホン化した表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0026】実施例4

ポリプロピレン成分とポリエチレン成分とからなる菊花

状の断面形状を有する平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 、繊維長 38mm の分割性複合繊維（商品名EDC；チッソ（株）製） 100% をカード機により開繊し、目付 $25\text{g}/\text{m}^2$ の一方向性繊維ウェブと、クロスレイヤーにより繊維を交差させた、目付 $33\text{g}/\text{m}^2$ の繊維ウェブとを積層した。この積層繊維ウェブを 80 メッシュの平織ネット上に載置し、ノズル径 0.13mm 、ピッチ 0.6mm のノズルプレートを用いて、水圧 $130\text{kg}/\text{m}^2$ の水流で両面から 2 回づつ処理し、水流交絡不織布を得た。次いで、この水流交絡不織布にカレンダーで圧力を掛け、マイクロメータでの厚さが 0.11mm になるようにし、電池セパレータ基材を得た。得られた電池セパレータ基材に対し、実施例3と同様の方法でスルホン化による親水化処理を施し、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0027】実施例5

平均繊維径が $10\mu\text{m}$ 、繊維長 38mm の芯部がポリプロピレン、鞘部がポリエチレンから成る芯鞘型ポリオレフィン繊維（商品名NBF；大和紡績（株）製） 100% をカード機により開繊し、目付 $12\text{g}/\text{m}^2$ の一方向性繊維ウェブと、クロスレイヤーにより繊維を交差させた目付 $16\text{g}/\text{m}^2$ の繊維ウェブとを積層した。この積層不織布を 2 枚重ね、温度 110°C に加熱したチルド／チルドのカレンダーで、マイクロメータでの厚さが 0.12mm になるよう 3 回通過させ電池セパレータ基材を得た。得られた電池セパレータ基材に対し、実施例3と同様の方法でスルホン化による親水化処理を施し、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0028】比較例1

スパンボンド法により平均繊維径が $20\mu\text{m}$ 、カヤニ地合計 σ が 4.0% 、目付が $45\text{g}/\text{m}^2$ のポリプロピレン／ポリエチレン芯鞘繊維 100% のスパンボンド不織布を用意した。得られたスパンボンド不織布を温度 120°C に加熱した表面エンボス処理率 3% のエンボスロールと平ロール間に速度 $10\text{m}/\text{分}$ でニップ圧 $25\text{kg}/\text{cm}$ で一回通過させた。次にこのスパンボンド不織布にカレンダーで圧力を掛け、マイクロメータでの厚さが 0.18mm になるようにし、電池セパレータ基材を得た。得られたセパレータ基材に対し、実施例3と同様のスルホン化による親水化処理を施して、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0029】比較例2

平均繊維径が $25\mu\text{m}$ 、繊維長 64mm の芯部がポリプロピレン、鞘部がポリエチレンから成る芯鞘型ポリオレフィン繊維（商品名NBF；大和紡績（株）製） 100% をカード機により開繊し、目付 $22\text{g}/\text{m}^2$ の一方向性繊維ウェブと、クロスレイヤーにより繊維を交差させた目付 $38\text{g}/\text{m}^2$ の繊維ウェブとを積層した。この積層不織布を、温度 110°C に加熱したチルド／チルド

のカレンダーでマイクロメータでの厚さが 0.10mm になるよう 3 回通過させ電池セパレータ基材を得た。得られたセパレータ基材に対し、実施例3と同様のスルホン化による親水化処理を施して、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。

【0030】比較例3

ポリプロピレン成分とポリエチレン成分とからなる菊花状の断面形状を有する平均繊維径が $25\mu\text{m}$ 、繊維長 64mm の分割性複合繊維（商品名EDC；チッソ（株）製） 100% をカード機により開繊し、目付 $25\text{g}/\text{m}^2$ の一方向性繊維ウェブと、クロスレイヤーにより繊維を交差させた目付 $30\text{g}/\text{m}^2$ の繊維ウェブとを積層した。この積層繊維ウェブを 80 メッシュの平織ネット上に載置し、ノズル径 0.13mm 、ピッチ 0.6mm のノズルプレートを用いて、水圧 $180\text{kg}/\text{m}^2$ の水流で両面から 2 回づつ処理し、水流交絡不織布を得た。次いでこの水流交絡不織布にカレンダーで圧力を掛け、マイクロメータでの厚さが 0.12mm になるようにし、電池セパレータ基材を得た。得られた電池セパレータ基材に対し、実施例3と同様の方法でスルホン化による親水化処理を施し、表1に記載された物性値を示す電池用セパレータを得た。このようにして得られた電池用セパレータ8種類について以下の試験方法にて評価した。結果を表1、2に示す。

【0031】試験方法

(1) 目付 g/m^2

試料の大きさ $1\text{m}\times 1\text{m}$ を水分平衡に至らせ、質量を測る。 5 枚の平均値を表1に示す。

(2) 厚さ mm

30 マイクロメータを使って、挟み込んで空回りを始める点から更に 1 回転させたところを終点とし、得られた数値を厚さとする。 20 点の平均値を表1に示す。

(3) 通気度 $\text{cc}/\text{sec}/\text{cm}^2$

通気度JISY1096に従って測定（フラジール型測定器を使用）した。 10 回の平均値を表1に示す。

(4) 平均孔径 μm

ASTMF316-86に従ってパームポロメータを使用して平均孔径を測定した。 10 回の平均値を表1に示す。

(5) 空隙率 $\%$

水銀ポロシメトリを使用して空隙率を測定した。 10 回の平均値を表1に示す。

(6) 地合 $\%$

カヤニ地合計を使用し、透過率の標準偏差（ σ ）を算出して地合を評価した。 10 回の平均値を表1に示す。

(7) 保液率 $\%$

$10\text{cm}\times 10\text{cm}$ のサンプルを採取し小数点以下 4 桁まで秤量する。（W1）次に、 $30\% \text{KOH}$ 中に浸漬し、 2 分後サンプルを引き上げ、 2 分間液を切り、重量を測定する。（W2）保液率（ $\%$ ）= $(W2 - W1) / W1 \times 100$

10回の平均値を表2に示す。

(8) 自己放電特性 %

公称容量2200mAhのサブCサイズの円筒形電池に組込み、特性が安定した後、0.1C、120%充電を行った。その後45℃、4週間放置し、放置後の残存放電容量を測定した。残存放電容量/特性が安定した時の容量×100の値(%)を容量保存率とした。10個の平均値を表2に示す。

(9) サイクル特性 %

公称容量2200mAhのサブCサイズの円筒形電池に組込み、特性が安定した後、25℃の条件下で0.2C、120%充電した。その後0.2C、0.8V終始電圧とした放電を500サイクル繰り返した後の放電容*

* 量を測定した。500サイクル目の放電容量/特性が安定した時の容量×100の値(%)を容量保存率とした。

10個の平均値を表2に示す。

(10) 高率放電特性 %

公称容量2200mAhのサブCサイズの円筒形電池に組込み、特性が安定した後、30℃の条件下で0.2C、120%充電した。その後2C、0.8V終始電圧とした放電を行い、その時の放電容量を測定した。2C放電時の放電容量/特性が安定した時の容量×100の値(%)を容量保存率とした。10個の平均値を表2に示す。

【0032】

【表1】

	目付 g/m ²	厚さ mm	透気度 cc/cm ² /sec	平均孔径 μm	空隙率 %	地合(σ) %
実施例1	38	0.11	20	25	62	2.8
2	48	0.11	25	23	52	1.2
3	56	0.11	13	30	47	3.0
4	58	0.12	10	16	46	3.2
5	56	0.12	28	15	51	2.2
比較例1	45	0.19	45	40	73	3.7
2	60	0.11	42	45	41	4.5
3	55	0.13	35	50	55	4.2

【0033】

※ ※ 【表2】

	保液率 %	自己放電 容量保存率 %	サイクル試験 容量保存率 %	高率放電 容量保存率 %
実施例1	315	75	81	80
2	328	92	92	93
3	312	74	75	74
4	320	71	72	71
5	305	85	86	84
比較例1	291	38	50	54
2	289	45	45	58
3	277	43	58	57

【0034】

【発明の効果】 上記の如く構成された本発明のアルカリ

電池用セパレータは、自己放電特性、サイクル特性、高率放電特性の良好な電池用セパレータである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4L047 AA14 AB02 AB09 BA21 CA19
CB08 CC12
5H021 BB08 BB09 BB15 CC00 CC02
EE04 EE18 EE25 EE34 HH00
HH01 HH02 HH03

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-100410

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

D04H 1/42

(21)Application number : 10-271346

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1998

(72)Inventor : TANAKA MASAHIITO
NAKANO SHIGEKAZU
TANIGUCHI TOSHIKI**(54) SEPARATOR FOR ALKALINE BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress increase of defective and imperfection of battery performance caused by a short circuit, etc., in a separator with reduced thickness.

SOLUTION: This separator is made of hydrophilic polyolefin nonwoven fabrics having an average thickness of not more than 0.17 mm. Here, limited Frazier permeability, a mean pore size, voidage, and standard deviation of transmissivity of Kajaani cloths in total meet the following four conditions: Condition (1) Frazier permeability 3-40 cc/cm²/sec, Condition (2) a means pore size 5-40 μ m, Condition (3) a voidage 40-70%, Condition (4) standard deviation (σ) of transmissivity of Kajaani cloth in total, $\sigma \leq 3.5\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The separator for alkaline cells characterized by for average thickness consisting of a polyolefine system nonwoven fabric 0.17mm or less by which hydrophilization was carried out, and satisfying the following four conditions.

The standard deviation (sigma) of the permeability by the condition (1) Flagyl permeability 3 - 40 cc/cm2/sec condition (2) average aperture 5 40-micrometer condition (3) voidage 40 - 70% condition (4) kaya knee formation meter is less than 3.5% [claim 2]. The separator for alkaline cells according to claim 1 characterized by sigma by the kaya knee formation meter of conditions (4) being less than 3.0%.

[Claim 3] A polyolefine system nonwoven fabric is a separator for alkaline cells according to claim 1 or 2 which uses as a principal component the staple fiber and microfilament-like pulp which consists of polyolefine system resin, and is characterized by being the nonwoven fabric obtained by the wet nonwoven fabric method.

[Claim 4] A wet nonwoven fabric is a separator for alkaline cells according to claim 3 characterized by being the wet nonwoven fabric with which total fiber weight contains the microfilament-like polyolefine pulp whose diameters of average fiber are 0.1 micrometers - 10 micrometers and the weighted mean fiber length of 100 micrometers - 1000 micrometers 1 to 60%.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention relates to separators for alkali rechargeable batteries, such as a nickel-cadmium battery, a nickel hydride battery, and a nickel zinc cell, about the separator for alkaline cells.

[0002]

[Description of the Prior Art] On portable electronic equipment, such as current, a cellular phone, and a notebook computer, it is lightweight, and primary [with high energy density] and an alkali rechargeable battery are increasingly used abundantly. If these cells are divided into a component, most cells consist of a positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution, the separator, the container, etc. Although the role which an electrode plays is large of course and a positive electrode and a negative electrode need to be improved, of course in order to make the property of a cell into the outstanding thing, the role which a separator plays cannot be overlooked, either.

[0003] The important role of the separator in a cell is isolating a positive electrode and a negative electrode in the first place, and preventing an electric short circuit, and is not barring passage of the ion in the electrolytic solution to the second. Since the electrolytic solution is a strong base, the alkaline cell made into the object of this invention must be a material with alkali resistance. Although the nonwoven fabric and textile fabrics which consist of the polyamide which combines alkali resistance and a hydrophilic property from the former had been used well, since the polyamide was [the alkali resistance in the bottom of an elevated temperature and the long period of time of a certain thing] inferior in the alkali resistance in ordinary temperature, in the rechargeable battery which repeats especially charge and discharge and is used over a long period of time, it was easy to generate the short circuit by strong fall, and the cure was demanded. Of course by the natural fiber and the cellulose system, such an inclination is still more remarkable.

[0004] Then, examination of a nonwoven fabric and textile fabrics made from the existing olefin system resin, especially alkali-proof polyethylene and polypropylene resin more nearly further than a polyamide is made. Reinforcement does not fall but the separator which consists of these ingredients can say that the use under an elevated temperature and the use over a long period of time are also desirable as a separator for the reinforcement of a cell. A high increase in power is further called for recently as the miniaturization of a cell and high-capacity-izing, and an object for the power sources of an electric vehicle, and it points to split-ization increasingly as a separator. It is easy to short-circuit split-ization of a separator, the new trouble that self-discharge also becomes easy to happen is included, and the present condition is that the solution is called for.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at suppressing the defect of the increase of a percent defective by the short circuit represented by the above-mentioned problem that the split-ized separator is held, and the cell engine performance.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. is controlling the porosity, the aperture, voidage, and formation of a separator with sufficient balance, and solved this problem. Invention of the 1st of this invention relates to the separator for alkaline cells characterized by for average thickness consisting of a polyolefine system nonwoven fabric 0.17mm or less by which hydrophilization was carried out, and satisfying the following four conditions.

The standard deviation (σ) of the permeability by the condition (1) Flagyl permeability 3 - 40

cc/cm²/sec condition (2) average aperture 5 40-micrometer condition (3) voidage 40 - 70% condition (4) kaya knee formation meter is related with the separator for alkaline cells with which, as for invention of the 2nd of less than 3.5% this invention, sigma according [on the 1st above-mentioned invention and] to a kaya knee formation meter is characterized by being less than 3.0%. Invention of the 3rd of this invention relates to the separator for alkaline cells which is the nonwoven fabric which a polyolefine system nonwoven fabric uses as a principal component the staple fiber and microfilament-like pulp which consists of polyolefine system resin, and is obtained by the wet nonwoven fabric method in the 1st or 2nd above-mentioned invention. Invention of the 4th of this invention relates to the separator for alkaline cells characterized by a polyolefine system nonwoven fabric being a wet nonwoven fabric with which total fiber weight contains the microfilament-like polyolefine pulp whose diameters of average fiber are 0.1 micrometers - 10 micrometers and the weighted mean fiber length of 100 micrometers - 1000 micrometers 1 to 60% in the 3rd above-mentioned invention.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The physical-properties measuring device of the separator of this invention and numerical limitation are explained below. The air content which adjusts an induced draft fan with a rheostat, is made to inhale air as an inclination form barometer shows 1.27cm of water columns after the Flagyl porosity's attaching a sample in a cylindrical end using the Flagyl form testing machine according to JIS L1096 first, and passes a sample by the table of attachment in a testing machine from the shown pressure of the perpendicular barometer at that time and the class of used vent is evaluated by asking. A unit is cc/cm²/sec and displays even an integer.

[0008] Although a certain extent is required, when permeability is too high, long-term use becomes being easy to go on impossible [the permeability of a separator has the effectiveness for suppressing the rise of cell internal pressure by passing smoothly the gas which occurs inside a cell, and / the dryout of a separator]. It is required for the Flagyl permeability of a separator to serve as 3 - 40 cc/cm²/sec in this invention. If the Flagyl porosity does not fulfill 3 cc/cm²/sec, cell internal pressure will go up, if the Flagyl porosity exceeds 40cc /of 2/sec(s) cm conversely, the dryout of a separator will tend to advance, and all are caused under low [with the remarkable cell engine performance]. It is 8 - 35 cc/cm²/sec preferably.

[0009] An average aperture is measured by the measuring method based on ASTM F 316-86 (the bubble point method). The nonwoven fabric which was damp into the liquid space-time mind that pneumatic pressure higher than the capillary tube tension of the liquid in pore was applied Through, Smaller pore by using the principle which lets air pass by the still higher pressure, and measuring the gas flow rate of both the wet nonwoven fabric in the same pressure, and the dry nonwoven fabric While the rate of a flow rate of passing the nonwoven fabric pore more than the specified size is calculable, a difference can also determine flow rate distribution of the increment of very small pore size by increasing a pressure little by little. Thus, it asks for the pressure set to one half of the flow rates of the filter which the flow rate of the wet nonwoven fabric dried from the obtained data, and is considering as the average aperture in quest of the pole diameter at that time by the following formula.

Surface tension of $d = C\gamma / P d = \text{pole diameter } \mu\text{m}$ $\gamma = \text{liquid mN/m}$ $P = \text{pressure kg/cm}^2$ $C = \text{constant (it is } C = 0.415 \text{ when a pressure is PSI)}$

[0010] Although insulation is good if an aperture is too small, permeability to gas is reduced remarkably and the burst by internal pressure rise of a cell tends to take place. Moreover, since it will become easy to be hidden [the ** material which constitutes an electrode] and will become the cause of the interior short circuit of a cell if too large, it is restricted. It is required to set the average aperture of a separator to 5-40 micrometers in this invention. If an average aperture does not fulfill 5 micrometers, permeability to gas will be reduced remarkably, and if an average aperture exceeds 40 micrometers, it will become the cause of the interior short circuit of a cell. It is 8 micrometers - 30 micrometers preferably.

[0011] Voidage is measured with a mercury porosimetry measuring device. This equipment measures directly the volume (V) of the mercury which permeates pore, and the pressure concerning it, creates a P-V curve, and computes voidage. Mercury porosimetry is analyzed based on the principle for which a very smaller opening needs a high pressure, when pressing fit the mercury which cannot be easily damp in the opening where magnitude differs. It is the next Washburn about the liquid of a non-wettability like mercury, and the relation of pore first. It expresses with an equation, a pore diameter is computed, and specific surface area can also be calculated.

$D = -(1/P) 4\gamma \cos\theta$ -- a pore diameter and P of D are the units to which this pressure and gamma are contact angles and fixed surface tension and theta altogether here.

[0012] Although the space which can carry out liquid retaining of the electrolytic solution is mostly

desirable when voidage is large, the pressure reinforcement as the structure falls to coincidence. If pressure reinforcement falls, the electrolytic solution will be emitted from a separator by the pressure by expansion of the electrode within a cell, and it is not desirable. Moreover, when small, there is too little absolute magnitude of the liquid capacity in a start time, by repeating charge and discharge, it is easy to carry out a dryout and long-term use of a cell cannot be borne. In this invention, the voidage of a separator needs to become 40 - 70%. Unless it fills voidage to 40%, there is too little liquid capacity and long-term use of a cell cannot be borne. Moreover, if voidage exceeds 70%, while the pressure reinforcement as the structure will fall, the interior short circuit of a cell becomes easy to happen and is not desirable. It is 45 - 65% preferably.

[0013] A kaya knee formation meter is equipment by which the formation of a nonwoven fabric, i.e., the quality of distribution of the fiber in a nonwoven fabric, is numerically evaluated as a formation characteristic. This invention is FORMATION ANALYZER TYPE. ; A463011/A (product made from Kajaani) is used. According to a white light transmission method (it is carrying out light source regulating automatically so that the amount of average transparency may become fixed), sample size gathers the transmission data of 0.1x0.13mm pixel in every 4mm (lot), and each lot average is shifted to a gross mean, it is 48mmx67mm and it does [creates a histogram and] % display of it in quest of standard deviation (sigma) from all the data of the obtained histogram with the following relational expression.

$\sigma = \{ \sigma(Ti \times Hi) / \sigma Hi \} 1/2 Ti$: The absolute value of the difference of an average transmission coefficient (%) and each permeability (%) is shown.

Hi: Display % for frequency (set to 100 on the whole.).

[0014] The formation tester (FMT-1000A: Nomura Business affairs) of special playback official announcement WO96/20505 publication is a method which sets the light source quantity of light constant, and since he is influenced of dispersion within a sample, he is not accurate other than the comparison of the sample to which the basis weight is similar with this ingredient. On the other hand, since the kaya knee formation meter of this invention is making the amount of transmitted lights regularity (it is regulating automatically about the light source quantity of light), there is little such effect, and it can be said that it is most suitable for carrying out comparative evaluation of the conditions of a separator. If formation is good, there will be little max, such as porosity, an average aperture, and voidage, and minimum variation, and, as a result, they will become uniform [the liquid retaining of the electrolytic solution], internal impedance can be suppressed low, and cell engine performance -- high power is obtained -- improves. It is required for sigma by the kaya knee formation meter of a separator to become less than 3.5% in this invention. If sigma exceeds 3.5%, a dryout will tend to happen to the partial target generated from the electrolytic solution becoming an ununiformity, and the rise of an impedance, the fall of charge capacity, etc. are easy to be generated and are not desirable. sigma is less than 3.0% preferably.

[0015] Thickness is measurement by the micrometer and is the numeric value read in the point which puts and begins a skid by things as having carried out one more revolution. Since the insulation of a separator is enough equipped if thickness exceeds 0.17mm, even if defects, such as the conditions, cannot produce problems, such as an internal short circuit of a cause, and self-discharge, easily and, as a result, do not maintain numerical limitation and balance strictly like this invention, quality is stable, and the defect and percent defective of the cell engine performance can also be stopped low. In the case of less than 0.15mm thickness, the effectiveness of this invention shows up notably especially.

[0016] In the separator for alkaline cells with a thickness of 0.17mm or less which needs this invention for the formation of miniaturization high capacity of a cell (1) when sigma by the Flagyl permeability 3 - 40cm³/cm²/sec, (2) average aperture 5 - 40 - 70% of 40-micrometer and (3) voidage, and (4) kaya knee formation meter makes it to less than 3.5% The good alkaline cell separator with which are satisfied of control of reinforcement, insulation, electrolytic-solution holdout, and an internal pressure rise, self-discharge prevention, etc. was able to be obtained. Furthermore, it became clear that there was effectiveness still more remarkable in upgrading and reduction of a percent defective that sigma by the kaya knee formation meter is less than 3.0%.

[0017] Although it cannot say that it is enough to many problems of the description being for this invention having found out the optimal balance of the above-mentioned physical-properties value paying attention to the sheet physical properties of a separator, and being easy to produce the increase of a percent defective and self-discharge by the short circuit which is holding the split separator if respectively independent, effectiveness shows up in multiplication by having combined with sufficient balance, consequently the defect and the percent defective of the cell engine performance can be stopped low.

[0018] Especially limitation is not carried out although spinning direct connection nonwoven fabrics, such as staple fiber nonwoven fabrics, such as the carding method, the air lei method, and a wet method, and the

span bond method, a flash plate spinning method, and the melt blowing method, or those combination are mentioned about the manufacture approach of the nonwoven fabric which fulfills the conditions of this invention. Although the manufacture approach of a nonwoven fabric is describing the manufacture approach at the foundation of a nonwoven fabric, and application (the Textile Machinery Society of Japan nonwoven fabric study group), it is fundamentally carried out by those processes. Moreover, in order for sigma by the kaya knee formation meter to obtain the nonwoven fabric which satisfies the physical-properties value of this invention as a separator for cells to less than 3.5%, to be the configuration which used many fiber whose diameters of fiber are 1 micrometer - 15 micrometers is demanded. In order to satisfy the above-mentioned formation, the compound nonwoven fabric which combined the melt blow with span bond as the manufacture approach, the nonwoven fabric by the wet method, the nonwoven fabric by the carding method of a cross layer method, etc. are suitable. Especially a wet nonwoven fabric has the advantage which can mix the fiber from which the diameter of fiber differs with the same equipment, and the fiber of two or more classes at a rate of arbitration, the gestalt of fiber of the width of face of the shape of the shape of a staple and pulp etc. and selection is also large, the diameter of fiber is also broadly usable from 0.1-micrometer super-thin fiber to the about 30-micrometer thick diameter of fiber, and it is the approach by which the web of very good formation is obtained compared with other approaches.

[0019] The sum total of the staple fiber with which the main configuration fiber means that it is polyolefine in the configuration of a nonwoven fabric, and the polyolefine system nonwoven fabric of this invention consists of polyolefin resin preferably, and microfilament-like pulp is 90% of the weight or more of a thing. In addition, organic fiber, cellulosic fibers, etc., such as aramid, polyester, and nylon, may be mixed less than 10% of the weight. Moreover, as for the polyolefine system nonwoven fabric of this invention, it is desirable that the diameter of average fiber is the wet nonwoven fabric with which total fiber weight contains the microfilament-like polyolefine pulp 0.1 micrometers - 10 micrometers and whose weighted mean fiber length are 100 micrometers - 1000 micrometers 1 to 60%. Since the compactness of a wet sheet will increase remarkably if the diameter of average fiber is less than 0.1 micrometers and permeability falls remarkably, it is not desirable. Moreover, if the diameter of average fiber exceeds 10 micrometers, aperture control uniform on a wet sheet becomes difficult and is not desirable. It is the wet nonwoven fabric which contains more preferably the microfilament-like polyolefine pulp whose diameters of average fiber are 1 micrometer - 10 micrometers and the weighted mean fiber length of 100 micrometers - 1000 micrometers 3 to 40% especially 1 to 60% of total fiber weight. the method of dehydrate by the dehydration PERT of the shape of a wire mesh which became independent or distributed [mixed] the amount of conventions of for example, microfilament-like polyolefine pulp and the amount of conventions of other polyolefin fibers underwater, applied the slurry which carried out concentration adjustment so that it might become 0.5% or less preferably to wet paper machines, such as a long network type and a cylinder mould type, and followed the wet method for obtain a wet nonwoven fabric, dry with a dryer after that, and obtain a sheet be common. Moreover, in order to raise the reinforcement of a wet nonwoven fabric, with application devices (heating), such as a calender (heat), it is stuck by pressure, and thermal melting arrival of the staple fibers to constitute is carried out partially, or a thermosetting binder etc. is sprayed in a web condition, and that case where it corresponds with means, such as carrying out postcure, is common.

[0020] Hydrophilization processing is required in order to use this nonwoven fabric as a separator for alkaline cells. It does not limit especially about the approach of hydrophilization, but the following approaches are mentioned. How to introduce a sulfone radical into polyolefin resin which is indicated by JP,6-101323,B etc., Carrying out the graft polymerization of the vinyl monomer in UV irradiation which is indicated by the Patent Publication Showa No. 503074 [63 to] official report, and the Patent Publication Heisei No. 505756 [six to] official report An approach, RF glow discharge processing which is indicated by JP,7-134980,A and JP,8-31399,A, The denaturation polyvinyl alcohol of the indication to JP,6-36753,A, the epoxy denaturation polyvinyl alcohol currently indicated by JP,10-125298,A, The ionomer which introduced Zn into the ethylene-unsaturated carboxylic acid currently indicated by JP,4-233158,A, A carboxyl group is introduced into the acrylic nitril-styrene copolymer currently indicated by JP,6-187962,A. The sulfone radical content chlorinated polyolefins and the carboxylic-acid copolymer which are indicated by JP,6-187963,A, The ethylene-acrylic-acid copolymer and oxygen gas which are indicated by JP,7-192715,A, The styrene-styrene sulfonic-acid sodium copolymer currently indicated by JP,6-338308,A, There is the approach of using the ethylene-vinyl alcohol currently indicated by JP,7-122256,A, an acrylic-acid graft polymer, and the ion-exchange nature pulverized coal currently indicated by JP,9-330694,A etc. Or there is the approach of sinking in and coating the nonwoven fabric and textile fabrics of olefin system resin with the paste-like object which consists of a surface active agent, the titanium oxide sol of colloid, a

zirconium dioxide sol, and the titanium oxide and the latex of impalpable powder etc. The nonwoven fabric which used the polyolefin resin which, of course, carried out the mixed kneading lump of a surfactant, hydrophilic resin, the hydrophilic drugs, etc. is sufficient.

[0021]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, of course, this invention is not limited to these. In addition, in the following examples, especially % is weight %, unless it refuses.

[0022] 12 micrometers and the kaya knee formation meter sigma prepared, and eyes prepared [the diameter of average fiber] the m2 [30g/polypropylene 100% of] span bond nonwoven fabric 3.2% by the one span bond method of examples. Next, JIS K The melt flow rate measured by the approach indicated by 7210 carried out heating melt spinning at the spinning temperature of 260 degrees C by using as raw material resin the polypropylene resin which is 1,000g / 10 minutes. That in which the nozzle hole with a diameter of 0.4mm is installed crosswise at intervals of 1mm was used for the melt blow nozzle. In the uptake distance of 350mm, it injected, and the discharge quantity of melting resin carried out spinning of said melting resin, spraying air with a temperature [of 300 degrees C], and a pressure of 0.8kg/cm² on nozzle opening, and made the melt blow nonwoven fabric layer form on one side of the aforementioned span bond nonwoven fabric which carries out by part for 1.0g/per nozzle hole 1 hole, and moves by part for 8m/in rate. The diameter of average fiber of the melt blow nonwoven fabric made to form at this time was 1.2 micrometers, and eyes were 8 g/m².

[0023] It was made to pass once by nip pressure 30 kg/cm by part for 10m/in rate between 3% embossing roll of rates of surface embossing processing heated at the temperature of 140 degrees C to the obtained span bond / melt blow laminating nonwoven fabric, and the Taira roll. Next, put the pressure on this laminating nonwoven fabric in the calender, it is made for the thickness in a micrometer to be set to 0.10mm, and the battery separator base material was obtained. The solution of 27% of water was sunk in 63% of acrylic acids, and triallyl isocyanurate 5% to this battery separator base material 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON (trade name: DARAKA 1116, Merck Co. make) 5% which is a photopolymerization initiator. Next, under the medium-voltage mercury UV lamp (Hanovia type UVS500) of 500W, the base material which sank in the above-mentioned solution was passed, and it photopolymerized. It washed underwater after an exposure and among the methanol, and the unreacted monomer and photopolymerization initiator was removed. It dried after that and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained.

[0024] The pulper distributed 45 micrometer [of the amount mean fiber length of example duplex], 2 micrometer [of diameters of average fiber], and Canadian freeness 400ml polyolefine pulp (trade name tiara KY-430M; product made from Die Cel) 5g at 1% of concentration, and dispersion liquid A were obtained. Next, 1500g of water was measured to the stainless steel bat, fineness [of 0.7d] and polypropylene chop (trade name-Z, DAIWABO CO., LTD. make) of 5mm of cut length 5g and the fineness of 0.9d, and 10g (trade name NBF star 220; DAIWABO CO., LTD. make) of the polypropylene / polyethylene sheath-core fiber of 5mm of cut length were measured, it distributed at 1% of distributed concentration, and polyolefin fiber dispersion liquid were obtained (dispersion liquid B).

Dispersion liquid A: Mix at a rate of dispersion liquid B= 1:9 (weight ratio), and dilute 10 times with water further. Furthermore, pole little addition of the polyethylene oxide (trade name-EO-PF, Sumitomo Seika Chemicals [Co., Ltd.] Co., Ltd. make) was carried out as a ** agent, and it carried out handmade [of the wet nonwoven fabric sheet of eyes 48 g/m²]. It adjusted after desiccation with the drum dryer, thickness was adjusted for the obtained wet nonwoven fabric sheet to 0.11mm in the supercalender, and the battery separator base material was obtained. Spacing of a flat electrode was adjusted to 5mm with the corona surface treatment equipment (RF high voltage power supply-HF-2K mold and two electrodes are the roll electrode which twisted silicone rubber made in a use; Heiden lab) of the batch type which used N₂ gas for the obtained battery separator base material, **** and a corona exposure were performed for the sample between them, and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained.

[0025] 10 micrometers and the kaya knee formation meter sigma prepared, and eyes prepared [the diameter of average fiber] the span bond nonwoven fabric of 56g/100% of the polypropylene / polyethylene sheath-core fiber of m2 3.0% by the three span bond method of examples. The obtained span bond nonwoven fabric was passed once by nip pressure 30 kg/cm by part for 10m/in rate between the embossing roll of 3% of rates of surface embossing processing heated in temperature of 120 degrees C, and the Taira roll. Next, put the pressure on this span bond nonwoven fabric in the calender, it is made for the thickness in a micrometer to

be set to 0.10mm, and the battery separator base material was obtained. The obtained battery separator base material was extracted with the roll after immersion for 3 minutes into 98% concentrated sulfuric acid held at 100 degrees C. Next, it extracted with the roll after immersion into the dilute sulfuric acid first, and finally it was immersed underwater and extracted with a roll after that so that the heat shrink or deformation by the heat of dilution of a sulfuric acid might not be made to cause. The separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 which sulfonated polyolefine by performing the desiccation of the post heating style was obtained.

[0026] The diameter of average fiber which has the cross-section configuration of the shape of a chrysanthemum which consists of an example 4 polypropylene component and a polyethylene component opened 100% (trade name EDC; Chisso Corp. make) of division nature bicomponent fibers which are 10 micrometers and the fiber length of 38mm with the carding machine, and, on the other hand, carried out the laminating of the tropism fiber web and the fiber web of eyes 33 g/m² which made fiber cross with a cross layer of eyes 25 g/m². This laminating fiber web was laid on the plain weave network of 80 meshes, it processed by a unit of 2 times from both sides with the stream of water pressure 130 kg/m² using 0.13mm of diameters of a nozzle, and a pitch 0.6mm nozzle plate, and the stream confounding nonwoven fabric was obtained. Subsequently, put the pressure on this stream confounding nonwoven fabric in the calender, it is made for the thickness in a micrometer to be set to 0.11mm, and the battery separator base material was obtained. To the obtained battery separator base material, hydrophilization processing by sulfonation was performed by the same approach as an example 3, and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained.

[0027] The core part whose diameters of example 5 average fiber are 10 micrometers and the fiber length of 38mm opened polypropylene and 100% (trade name NBF; Daiwabo Co., Ltd. make) of sheath-core mold polyolefine fiber to which a sheath changes from polyethylene with the carding machine, and, on the other hand, carried out the laminating of the tropism fiber web and the fiber web of eyes 16 g/m² which made fiber cross with a cross layer of eyes 12 g/m². In the calender of chilled one/CHIRUDO which heated this laminating nonwoven fabric in a two-sheet pile and temperature of 110 degrees C, it was made to pass 3 times and the battery separator base material was obtained so that the thickness in a micrometer might be set to 0.12mm. To the obtained battery separator base material, hydrophilization processing by sulfonation was performed by the same approach as an example 3, and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained.

[0028] 20 micrometers and the kaya knee formation meter sigma prepared, and eyes prepared [the diameter of average fiber] the span bond nonwoven fabric of 45g/100% of the polypropylene / polyethylene sheath-core fiber of m2 4.0% by the one span bond method of examples of a comparison. The obtained span bond nonwoven fabric was passed once by nip pressure 25 kg/cm by part for 10m/in rate between the embossing roll of 3% of rates of surface embossing processing heated in temperature of 120 degrees C, and the Taira roll. Next, put the pressure on this span bond nonwoven fabric in the calender, it is made for the thickness in a micrometer to be set to 0.18mm, and the battery separator base material was obtained. To the obtained separator base material, hydrophilization processing by the same sulfonation as an example 3 was performed, and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained.

[0029] The core part whose diameters of example of comparison 2 average fiber are 25 micrometers and the fiber length of 64mm opened polypropylene and 100% (trade name NBF; Daiwabo Co., Ltd. make) of sheath-core mold polyolefine fiber to which a sheath changes from polyethylene with the carding machine, and, on the other hand, carried out the laminating of the tropism fiber web and the fiber web of eyes 38 g/m² which made fiber cross with a cross layer of 22g of eyes/, and m2. It was made to pass 3 times and the battery separator base material was obtained so that the thickness in a micrometer might be set to 0.10mm in the calender of chilled one/CHIRUDO which heated this laminating nonwoven fabric in temperature of 110 degrees C. To the obtained separator base material, hydrophilization processing by the same sulfonation as an example 3 was performed, and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained.

[0030] The diameter of average fiber which has the cross-section configuration of the shape of a chrysanthemum which consists of an example of comparison 3 polypropylene component and a polyethylene component opened 100% (trade name EDC; Chisso Corp. make) of division nature bicomponent fibers which are 25 micrometers and the fiber length of 64mm with the carding machine, and, on the other hand, carried out the laminating of the tropism fiber web and the fiber web of eyes 30 g/m² which made fiber cross with a cross layer of eyes 25 g/m². This laminating fiber web was laid on the plain

weave network of 80 meshes, it processed by a unit of 2 times from both sides with the stream of water pressure 180 kg/m² using 0.13mm of diameters of a nozzle, and a pitch 0.6mm nozzle plate, and the stream confounding nonwoven fabric was obtained. Subsequently, put the pressure on this stream confounding nonwoven fabric in the calender, it is made for the thickness in a micrometer to be set to 0.12mm, and the battery separator base material was obtained. To the obtained battery separator base material, hydrophilization processing by sulfonation was performed by the same approach as an example 3, and the separator for cells which shows the physical-properties value indicated in Table 1 was obtained. Thus, the following test methods estimated eight kinds of obtained separators for cells. A result is shown in Tables 1 and 2.

[0031] Test method (1) Eyes Magnitude 1mx1m of g/m² sample is made to result in a moisture equilibrium, and mass is measured. The average of five sheets is shown in Table 1.

(2) Thickness Using mm micrometer, make into a terminal point the place carried out one more revolution from the point which puts and begins a skid, and let the acquired numeric value be thickness. The average of 20 points is shown in Table 1.

(3) Porosity It measured according to cc/sec/cm² porosity JISY1096 (the Flagyl mold measuring instrument is used). 10 times of the averages are shown in Table 1.

(4) Average aperture According to mumASTM F 316-86, the average aperture was measured using the palm porometer. 10 times of the averages are shown in Table 1.

(5) Voidage was measured using voidage % mercury porosimetry. 10 times of the averages are shown in Table 1.

(6) The formation % kaya knee formation meter was used, the standard deviation (sigma) of permeability was computed, and formation was evaluated. 10 times of the averages are shown in Table 1.

(7) Extract an electrolyte holding rate %10cmx10cm sample, and carry out weighing capacity to 4 figures below decimal point. (W1) Next, it is immersed into 30%KOH, an after [2 minutes] sample is pulled up, liquid is cut for 2 minutes, and weight is measured. (W2) The electrolyte holding rate (%) =(W2-W1)/W1x10010 time average is shown in Table 2.

(8) After the nest and the property were stabilized on the cylindrical shape cell of the sub C size of self-discharge property % nominal capacity 2200mAH, 0.1C and 120% charge were performed. After that, it was left for four weeks and 45 degrees C of residual discharge capacity after neglect were measured. The value (%) of capacity x100 when residual discharge capacity / property is stabilized was made into the rate of capacity preservation. The average of ten pieces is shown in Table 2.

(9) After the nest and the property were stabilized on the cylindrical shape cell of the sub C size of cycle property % nominal capacity 2200mAH, it charged 120% 0.2 C under the conditions which are 25 degrees C. The discharge capacity after 500 cycle ***** was measured for the discharge made into 0.2C and a 0.8V beginning-and-the-end electrical potential difference after that. The value (%) of capacity x100 when the discharge capacity / property of a 500 cycle eye are stabilized was made into the rate of capacity preservation. The average of ten pieces is shown in Table 2.

(10) After the nest and the property were stabilized on the cylindrical shape cell of the sub C size of high-rate-discharge property % nominal capacity 2200mAH, it charged 120% 0.2 C under the conditions which are 30 degrees C. Discharge made into 2C and a 0.8V beginning-and-the-end electrical potential difference after that was performed, and the discharge capacity at that time was measured. The value (%) of capacity x100 when the discharge capacity / property at the time of 2C discharge are stabilized was made into the rate of capacity preservation. The average of ten pieces is shown in Table 2.

[0032]

[Table 1]

	目付 g/m ²	厚さ mm	透気度 cc/cm ² /sec	平均孔径 μ m	空隙率 %	地合(σ) %
実施例 1	38	0.11	20	25	62	2.8
2	48	0.11	25	23	52	1.2
3	56	0.11	13	30	47	3.0
4	58	0.12	10	16	46	3.2
5	56	0.12	28	15	51	2.2
比較例 1	45	0.19	45	40	73	3.7
2	60	0.11	42	45	41	4.5
3	55	0.13	35	50	55	4.2

[0033]

[Table 2]

	保液率 %	自己放電 容量保存率 %	44%試験 容量保存率 %	高率放電 容量保存率 %
実施例 1	315	75	81	80
2	328	92	92	93
3	312	74	75	74
4	320	71	72	71
5	305	85	86	84
比較例 1	291	38	50	54
2	289	45	45	58
3	277	43	58	57

[0034]

[Effect of the Invention] The separator for alkaline cells of constituted this invention is a separator for cells with good self-discharge property, cycle property, and high-rate-discharge property like the above.

[Translation done.]